

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-208815

(43) 公開日 平成5年(1993)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 11/46	1 0 2 H	9040-4G		
B 0 1 D 53/34	1 2 5 E	6953-4D		
C 1 0 K 1/10		7106-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-15667	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)1月31日	(72) 発明者	山本 雅章 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	三宅 実 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	荒川 康志 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

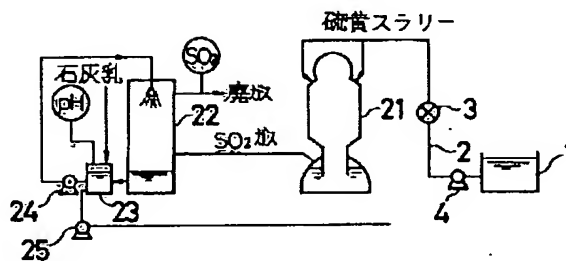
(54) 【発明の名称】 石膏の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 石膏を製造するに際して、使用する石灰乳の量を正確に決定する。

【構成】 コークス炉ガスを吸収液中を通過させ、コークス炉ガス中に含まれる $H_2S$ を吸収液中に吸収させて硫黄スラリーとして回収し、これを燃焼させて $SO_2$ ガスを発生させ、この $SO_2$ ガスを石灰乳に吸収させて $CaSO_3$ とした後、酸化させて $CaSO_4$ とし、これを水和させて石膏を製造する石膏の製造方法において、比重計で測定した硫黄スラリーの密度から硫黄スラリーの固体濃度とスラリー液中の硫黄含有量を推定し、この推定値から石膏製造に供給する単位時間当りの硫黄供給量を求め、この単位時間当りの硫黄供給量に適応した単位時間当りの量の石灰乳を供給する石膏の製造方法。

【効果】 石灰乳の使用量の低減および石膏の品質が安定する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コークス炉ガスを吸収液中を通過させ、コークス炉ガス中に含まれる $H_2S$ を吸収液中に吸収させて硫黄スラリーとして回収し、これを燃焼させて $SO_2$ ガスを発生させ、この $SO_2$ ガスを石灰乳に吸収させて $CaSO_3$ とした後、酸化させて $CaSO_4$ とし、これを水和させて石膏を製造する石膏の製造方法において、比重計で測定した硫黄スラリーの密度から硫黄スラリーの固体濃度とスラリー液中の硫黄含有量を推定し、この推定値から石膏製造に供給する単位時間当りの硫黄供給量を求め、この単位時間当りの硫黄供給量に適応した単位時間当りの量の石灰乳を供給することを特徴とする石膏の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、石膏の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 コークス炉ガス中に含まれた $H_2S$ は、そのまま含有させておくコークス炉ガスを使用する設備や配管を腐食させるので、コークス炉ガスを吸収液中を通過させ、この吸収液中に $H_2S$ を吸収し、硫黄スラリーとして回収するようにしている。そして、この硫黄スラリーを燃焼させて $SO_2$ ガスを発生させ、この $SO_2$ ガスを石灰乳 $Ca(OH)_2$ （水酸化カルシウム）に吸収させて $CaSO_3$ とした後、酸化させて $CaSO_4$ とし、これを水和させて石膏を製造するのが一般的である。

【0003】 上述した石膏の製造工程を図3の工程図により説明すると、次のとおりである。回収された硫黄スラリーは燃焼炉21に送られ、ここで噴霧状にして燃焼する。硫黄スラリーが燃焼すると燃焼排ガス中に多量の $SO_2$ ガスが発生するが、この $SO_2$ ガスを燃焼排ガスとともに $SO_2$ 吸収塔22に送り、循環槽23からポンプ24により循環して $SO_2$ 吸収塔22に供給される石灰乳に吸収させる。石灰乳と $SO_2$ が反応すると $CaSO_3$ が生成され、この $CaSO_3$ は粒子状となって未反応の石灰乳中に取り込まれる。そして、最終的には循環槽23の底部に堆積することになるので、堆積した $CaSO_3$ をポンプ25で抜き取り、酸化塔26に送って空気と反応させて酸化し $CaSO_4$ とする。さらに、この $CaSO_4$ を石膏シクナー27に送って水和させ、これをポンプ28で石膏分離機29に送り、水分を除去して石膏（ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ）が得られる。

【0004】 ところで、 $SO_2$ 吸収塔22に循環供給される石灰乳の供給量が適正でないと、次のような問題がある。すなわち、 $SO_2$ 吸収塔22に供給される $SO_2$ ガスが十分に吸収されるだけ石灰乳が供給されないと、 $SO_2$ が廃ガス中に含まれて放散され、環境汚染の原因となる。また、石灰乳の供給量が多過ぎると、石灰乳の口

スが大きく、製品石膏に石灰が混入するため、品質低下につながる。さらには、石灰乳と $SO_2$ が反応すると、石灰乳中の $Ca$ 分が減少するので、 $Ca$ 分が一定値以下になった場合も新しい石灰乳を供給する必要がある。

【0005】 上述した石灰乳の循環供給量のコントロールおよび石灰乳中の $Ca$ 分の濃度のコントロールは、従来次のような方法で行っていた。

【0006】 (1) 循環供給量

①図3に示すように、 $SO_2$ 吸収塔22の燃焼排ガス入口口に $SO_2$ の濃度を測定する $SO_2$ 濃度計30を設け、廃ガス中の $SO_2$ 濃度が常に100ppm以下程度になるように、供給量をコントロールする。

②特開平3-181315に開示された技術に基づき、 $SO_2$ 吸収塔22に供給する燃焼排ガスを不活性ガスで希釈し、希釈した燃焼排ガス中の $SO_2$ の濃度を測定し、その測定値に応じて供給量をコントロールする。

【0007】 (2)  $Ca$ 濃度

図3に示すように、循環槽23にpH計31を設け、pHが常に5～6になるように、循環槽23に追加供給する石灰乳の量をコントロールする。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した従来の石灰乳供給量のコントロールには、次のような問題点があった。

【0009】 (1)  $SO_2$ 濃度計

①廃ガス中の $SO_2$ 濃度を $SO_2$ 吸収塔の廃ガス出口で測定するため、制御に遅れが生じ、管理が非常に難しい。

②特開平3-181315に開示された技術に開示された技術では、 $SO_2$ 濃度計が $SO_2$ ガスで腐食されやすく、結果として信頼性に欠ける。

【0010】 (2) pH計

石灰乳が追加供給されてから吸収液のpHが変わる迄に時間がかかるので、pHの変動幅が大きく制御不能になりやすい。また、pH計にスケールが付着するので、メンテナンスに要する労力が大きく、精度にも問題がある。

【0011】 この発明は、従来技術の上述したような問題点を解消するためになされたものであり、 $SO_2$ 吸収塔に供給する $SO_2$ ガスの供給量に適応した量の石灰乳の吸収液を供給することができ、良質の石膏を得ることのできる石膏の製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】 この発明に係る石膏の製造方法は、コークス炉ガスを吸収液中を通過させ、コークス炉ガス中に含まれる $H_2S$ を吸収液中に吸収させて硫黄スラリーとして回収し、これを燃焼させて $SO_2$ ガスを発生させ、この $SO_2$ ガスを石灰乳に吸収させて $CaSO_3$ とした後、酸化させて $CaSO_4$ とし、これを水和させて石膏を製造する石膏の製造方法において、比重

計で測定した硫黄スラリーの密度から硫黄スラリーの固体濃度とスラリー液中の硫黄含有量を推定し、この推定値から石膏製造に供給する単位当りの硫黄供給量を求め、この単位時間当りの硫黄供給量に適応した単位時間当りの量の石灰乳を供給するものである。

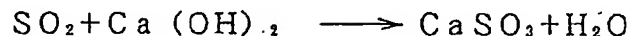
【0013】

【作用】この発明に係る石膏の製造方法においては、石膏の製造に供給する単位時間当りの硫黄(S)の供給量を、硫黄スラリーの密度を測定することにより、正確に推定する。そして、この推定した硫黄の単位時間当りの供給量を基に、SO<sub>2</sub>ガスを吸収するに最適な石灰乳の単位時間当りの供給量を決定するようにしている。このようにして、石膏を製造するようにしているので、石灰乳が削減できるとともに、石膏の品質が安定する。

【0014】

【実施例】本発明の1実施例の石膏の製造方法を図1に基づき説明する。図1は、本発明の1実施例の石膏の製造方法により石膏を製造する際の製造工程図であるが、10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

【0015】硫黄スラリーの密度と硫黄スラリー中の固体濃度との間には、図2のグラフのような相関があるので、密度から固体濃度は容易に推定できる。そして、固体中に含まれる硫黄の含有率は0.9~0.95、また硫黄スラリー液中の硫黄含有率は8~10%であることが知られているので、単位時間当りの硫黄供給量は、(1)~(3)式により求めることができる。なお、硫黄スラリーの供給量は既存の流量計により測定すればよい。



【0020】

$$Q = Q_s \times 74 (\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{の分子量}) / 32 (\text{Sの分子量}) / c / d \quad (4)$$

ただし、Q：単位時間当りの石灰乳の必要量 (l/Hr)

c：石灰乳中の固形物濃度 (0.15 g/l)

d：固形物中のCa(OH)<sub>2</sub>の含有比率 (0.90)

【0021】このように必要な石灰乳の量は、硫黄スラリーの単位時間当りの流量および密度を知ることにより把握できるので、この二つの値を時々刻々演算機に送り、自動的に石灰乳の供給量を調整することもできる。

【0022】

【発明の効果】本発明により、石膏の品質が安定するとともに、石灰乳の使用量が削減できる。

\*【0016】

$$Q_{s1} = X \times a \times Q_{\text{SLURRY}} \quad (1)$$

$$Q_{s2} = (\rho \times Q_{\text{SLURRY}} - X \times Q_{\text{SLURRY}}) \times a \\ = (\rho - X) \times Q_{\text{SLURRY}} \times b \quad (2)$$

$$Q_s = Q_{s1} + Q_{s2} \quad (3)$$

ただし、

Q<sub>s1</sub>：単位時間当りに供給される硫黄スラリーの固体中の硫黄含有量 (g/Hr)

X：硫黄スラリーの固体濃度 (g/l)

a：硫黄スラリーの固体中の硫黄含有率 (0.9~0.95)

Q<sub>SLURRY</sub>：硫黄スラリーの単位時間当りの供給量 (l/Hr)

Q<sub>s2</sub>：単位時間当りに供給される硫黄スラリーの液中の硫黄含有量 (g/Hr)

ρ：硫黄スラリーの密度 (g/l)

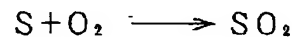
b：硫黄スラリーの液中の硫黄含有率 (0.08~0.10)

Q<sub>s</sub>：単位時間当りに供給される硫黄の総量 (g/Hr)

【0017】このようにして求まる量の硫黄が燃焼され、SO<sub>2</sub>ガスとなって石灰乳中のCa(OH)<sub>2</sub>(水酸化カルシューム)と反応してCaSO<sub>3</sub>が生成されるのであるが、化1および化2の反応式のように、硫黄(S)1モルからSO<sub>2</sub>1モルが生成され、SO<sub>2</sub>1モルとCa(OH)<sub>2</sub>1モルとが反応してCaSO<sub>3</sub>1モルが生成されるという関係から、前に求めた硫黄の総量Q<sub>s</sub>をもとに、必要な石灰乳の量は(4)式により求めることができる。

【0018】

【化1】



【0019】

【化2】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例の石膏の製造方法により石膏を製造する際の製造工程図である。

【図2】硫黄スラリーの密度と硫黄スラリー中の固体濃度との関係を示すグラフである。

【図3】従来の石膏製造工程を示す工程図である。

【符号の説明】

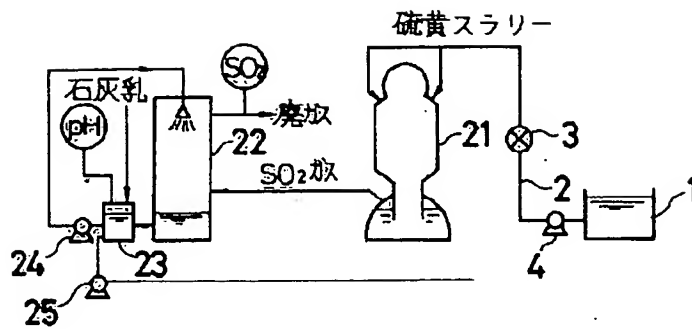
1 硫黄スラリー槽

2 配管

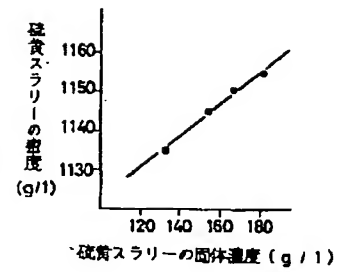
3 比重計

4 ポンプ

【図1】



【図2】



【図3】

